

F600/2505

REC'D 24 OCT 2000
WIPO PCT

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

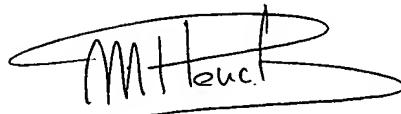
4

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 04 OCT. 2000

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets



Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA RÈGLE
17.1.a) OU b)

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

Confirmation d'un dépôt par télécopie

Cet imprimé est à remplir en lettres capitales

DB 540a W/170299

Réserve à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES

14 SEPT 1999

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

9911483

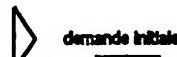
DÉPARTEMENT DE DÉPÔT

75 INPI PARIS

DATE DE DÉPÔT

14 SEP. 1999

2 DEMANDE Nature du titre de propriété Industrielle

 brevet d'invention demande divisionnaire certificat d'utilité transformation d'une demande de brevet européen brevet d'invention

Établissement du rapport de recherche

 différé immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance

 oui non

Titre de l'invention (200 caractères maximum)

PROCEDE DE PURIFICATION DE L'ACIDE ACRYLIQUE OBTENU PAR OXYDATION DU PROPYLENE
ET/OU DE L'ACROLEINE.

3 DEMANDEUR (S) n° SIREN | 3 · 1 · 9 · 6 · 3 · 2 · 7 · 9 · 0 | code APE-NAF | . . .

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

ELF ATOCHEM S.A.

Forme juridique
S.A.

Nationalité (s) Française

Adresse (s) complète (s)

4/8, cours Michelet, 92800 PUTEAUX

Pays

FRANCE

En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre

4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs

 oui non

Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES

 requise pour la 1ère fois requise antérieurement au dépôt ; joindre copie de la décision d'admission

6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTIÉRIEURE

pays d'origine

numéro

date de dépôt

nature de la demande

7 DIVISIONS antérieures à la présente demande n°

date

n°

date

8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
(nom et qualité du signataire)

Michel RIEUX

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION

SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)**DEPARTEMENT DES BREVETS**

26bis, rue de Saint-Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

AM 1529

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

**TITRE DE L'INVENTION :**

PROCEDE DE PURIFICATION DE L'ACIDE ACRYLIQUE OBTENU
PAR OXYDATION DU PROPYLENE ET/OU DE L'ACROLEINE.

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

ELF ATOCHEM S.A.
4/8, cours Michelet
92800 PUTEAUX
FRANCE

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique)

FAUCONET Michel
7, impasse des Noyers
57730 VALMONT
FRANCE

LAURENT Denis
2, rue du Missouri
57500 SAINT-AVOLD
FRANCE

STOJANOVIC Mireille
63, rue Oberkampf
75011 PARIS
FRANCE

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire



Michel RIEUX - Le 14 septembre 1999

PROCÉDÉ DE PURIFICATION DE L'ACIDE ACRYLIQUE OBTENU PAR
OXYDATION DU PROPYLÈNE ET/OU DE L'ACROLÉINE

La présente invention porte sur un procédé de purification de l'acide acrylique obtenu par oxydation du propylène et/ou de l'acroléine, par voie catalytique ou par voie redox.

Le principal procédé de synthèse classique de l'acide acrylique utilise une réaction d'oxydation catalytique du propylène à l'aide d'un mélange contenant de l'oxygène. Cette réaction est conduite généralement en phase vapeur, et le plus souvent en deux étapes :

- 10 . la première étape réalise l'oxydation sensiblement quantitative du propylène en un mélange riche en acroléine, dans lequel l'acide acrylique est minoritaire ;
- 15 . la deuxième étape complète la conversion de l'acroléine en acide acrylique.

Les conditions de réaction de ces deux étapes sont différentes et nécessitent un réglage très précis des paramètres de fonctionnement des réacteurs.

La réaction peut également être conduite dans un seul réacteur, mais, dans ce cas, il est nécessaire de séparer et recycler de grandes quantités d'acroléine à l'étape d'oxydation.

25 La voie redox a été décrite dans les demandes de brevets français FR-A-2 760 008 et 2 760 009 : la première concerne le premier étage de la fabrication de l'acide acrylique, à savoir la fabrication de l'acroléine par l'oxydation du propylène en phase gazeuse en l'absence d'oxygène moléculaire, en faisant passer le propylène sur une composition solide d'oxydes mixtes particulière, laquelle agit comme système redox et fournit l'oxygène nécessaire à la réaction ; et la seconde concerne le second étage de la fabrication de l'acide acrylique, suivant lequel 30 on fait passer un mélange gazeux d'acroléine et de vapeur d'eau et, le cas échéant, d'un gaz inerte sur une composition solide d'oxydes mixtes particulière, agissant 35

comme système redox et fournissant l'oxygène nécessaire à la réaction.

En règle générale, ces réactions sont conduites dans des réacteurs multitubulaires, les procédés étant dits 5 "à lit fixe" de catalyseur (voie traditionnelle catalytique) ou "à lit fixe" de solide actif (voie nouvelle redox).

On connaît également, pour chaque étage précité (fabrication d'acroléine à partir du propylène et fabrication d'acide acrylique à partir d'acroléine), un 10 procédé dit "à lit transporté", lequel lit est composé des solides actifs précités enrobés de silice, la réaction étant conduite dans un réacteur de type colonne montante ou "riser".

Les deux procédés d'oxydation énoncés (catalytique 15 et redox) produisent un mélange gazeux réactionnel dont une partie des constituants sont communs. Ce mélange est constitué

- d'une part, de composés incondensables sous des conditions normales de pression et de température : 20 propylène non converti, produits d'oxydation ultimes comme le monoxyde et le dioxyde de carbone, propane ou autres alcanes éventuellement présents en tant qu'impuretés dans le propylène utilisé ; et
- d'autre part, de composés condensables, liquides sous 25 pression atmosphérique et température proche de la température ambiante :

- acide acrylique ;
- composés organiques "légers", c'est-à-dire de point d'ébullition inférieur à celui de l'acide acrylique : eau de réaction ; acroléine non convertie ; et composés issus de réactions d'oxydation concurrentes, comme l'acide acétique, le formaldéhyde, etc. ; et
- composés organiques "lourds", c'est-à-dire de point d'ébullition supérieur à celui de l'acide acrylique : anhydride maléique, furfuraldéhyde, benzaldéhyde, etc.

Outre ces composés communs aux deux procédés, la composition du mélange gazeux issu de la réaction d'oxydation du propylène selon un procédé redox, caractérisé par la séparation des étapes d'oxydation du propylène ou de l'acroléine et de réoxydation du solide actif, est significativement différente de celle d'un procédé catalytique, dans lequel l'oxydation du propylène ou de l'acroléine et la réoxydation du catalyseur sont opérées simultanément. Ainsi, du fait de la séparation des étapes d'oxydation du propylène (en l'absence d'air ou en présence d'une faible quantité d'air) et de régénération du solide actif par l'air, le gaz de réaction d'un procédé redox ne contient pas d'azote, lequel constitue le principal composé inerte incondensable du procédé d'oxydation catalytique classique. Par conséquent, le volume de composés inertes est très réduit en réaction redox.

Par ailleurs, contrairement à un procédé catalytique, la conversion de réactif visée dans le cas d'un procédé redox n'étant pas totale, le mélange gazeux contient une quantité non négligeable de propylène non converti ; et la concentration d'eau et d'acroléine est plus importante dans les gaz issus d'un réacteur redox.

Du fait de ces particularités, la rentabilité du procédé impose de récupérer quantitativement le propylène et l'acroléine non convertis. En revanche, l'eau vapeur doit être partiellement purgée pour éviter son accumulation dans la boucle de recyclage des gaz alimentant le réacteur.

Ces objectifs sont cependant toujours intéressants à atteindre également dans le cas d'une réaction catalytique classique.

La présente invention a pour but de proposer un procédé de purification de l'acide acrylique permettant notamment de récupérer sélectivement et quantitativement, à partir des gaz non condensés de tête de colonne d'absorption, les réactifs non convertis (propylène, acroléine) en vue de les recycler à l'étape de réaction, et de séparer une quantité suffisante d'eau pour éviter son

accumulation dans la boucle constituée par les gaz frais introduits dans le réacteur et les gaz recyclés.

Les procédés de purification, décrits dans la littérature, consistent à condenser le mélange gazeux issu de la réaction et à extraire les composés organiques par lavage à contre-courant à l'aide d'eau ou de solvants hydrophobes lourds.

Le brevet français n° 1 558 432 décrit un procédé qui consiste à séparer l'acide acrylique à partir des gaz de réaction d'oxydation du propylène ou de l'acroléine, par absorption à contre-courant à l'aide d'esters d'acide aliphatiques ou aromatiques à points d'ébullition élevés, ou de phosphate de tributyle ou de tricrésyle. A l'issue de cette étape d'absorption, les légers (acroléine, formaldéhyde) sont éliminés en tête d'une première colonne de distillation, et une deuxième colonne de distillation permet d'obtenir en tête une solution aqueuse d'acide acrylique plus concentrée que dans l'art antérieur. Les solvants revendiqués sont relativement polaires et, par conséquent, la solution d'acide acrylique brut obtenue à l'issue de l'étape d'absorption est encore riche en eau. Ceci rend le procédé peu attractif, car la séparation ultérieure de l'eau nécessite encore des opérations coûteuses.

Le brevet français n° 2 002 126 décrit l'utilisation d'un mélange de fractions de point d'ébullition élevé, récupéré en pied des colonnes de purification des esters fabriqués à partir de l'acide acrylique, contenant principalement des maléates, acides polyacryliques, polyacrylates. Le procédé permet de débarrasser en une seule étape, en tête d'une colonne de distillation, la plus grande part des composés de points d'ébullition faibles, tels que l'acroléine, la formaldéhyde, l'eau et l'acide acétique. Toutefois, ce procédé de fabrication d'esters acryliques est mal adapté à la production d'acide acrylique pur, notamment à cause de la présence, dans le mélange d'acide acrylique brut initial,

des dérivés d'estérification recyclés à l'étape d'absorption.

Le brevet français n° 2 146 386 décrit un procédé de purification de l'acide acrylique obtenu par absorption à l'aide d'un solvant hydrophobe lourd constitué de diphenyle et de diphenyléther. Le brevet français n° 2 196 986 décrit un procédé de purification de l'acide acrylique obtenu par absorption à l'aide d'un solvant constitué par un ester d'acide carboxylique de température d'ébullition supérieure à 160°C. Comme exemple de solvant, est cité le phtalate de diéthyle. Le brevet américain n° 5 426 221 décrit un procédé de purification de l'acide acrylique obtenu par absorption à l'aide d'un mélange de solvants hydrophobes lourds constitué de diphenyle, diphenyléther et phtalate de diméthyle. Ces trois brevets permettent d'obtenir, à l'issue de l'étape d'extraction, une solution anhydre et débarrassée d'une partie substantielle des produits organiques légers qui constituait le mélange gazeux initial (acroléine, formaldéhyde, acide acétique), facilitant ainsi sensiblement la purification ultérieure de l'acide acrylique. Ils ne décrivent pas la récupération d'acroléine et l'élimination d'eau des gaz non absorbés en vue de leur recyclage à l'étape de réaction.

En outre, l'utilisation de solvants relativement polaires du type esters d'acides carboxyliques présente l'inconvénient majeur de favoriser la formation d'impuretés nouvelles, par une réaction secondaire d'hydrolyse conduisant à la dissociation de l'ester en son acide carboxylique et son alcool correspondant, ce dernier pouvant de surcroît réagir avec l'acide acrylique pour générer l'ester acrylique de l'alcool en question. Ainsi, en présence d'eau, le phtalate de diméthyle subit une réaction secondaire d'hydrolyse, favorisée par le niveau thermique de l'étape d'absorption. Cette réaction parasite conduit à la formation d'impuretés nouvelles, comme l'anhydride phtalique et le méthanol qui réagit avec l'acide acrylique pour former l'ester (acrylate de méthyle) correspondant. La formation

de ces impuretés complique les étapes ultérieures de purification de l'acide acrylique.

Le brevet français n° 2 287 437 décrit un procédé de récupération d'acide acrylique dans lequel l'acide acrylique contenu dans les gaz de réaction est absorbé à contre-courant, dans une colonne, par un courant liquide envoyé en tête de colonne provenant du recyclage d'une partie du flux extrait en pied de cette colonne. Le courant liquide descendant est à une température inférieure au point de rosée de l'effluent gazeux, sans s'écartez de plus de 15°C de cette température. Ce procédé permet de séparer l'essentiel de l'acroléine en l'éliminant dans les gaz recueillis en tête de colonne, tout en limitant les pertes d'acide acrylique dans ces gaz. Ce procédé est décrit expérimentalement dans le cadre d'une absorption par de l'eau. Son inconvénient majeur est de générer une solution d'acide acrylique brut très diluée dans l'eau (2% d'acide acrylique dans l'eau dans l'Exemple 1), puisque l'essentiel de l'eau est récupéré en pied de colonne. Dans cette hypothèse, l'obtention d'acide acrylique pur à partir de ces solutions nécessiterait un traitement de déshydratation très coûteux. Par ailleurs, le procédé décrit ne pourrait être appliqué dans le cadre d'une absorption par un solvant lourd sans générer des pertes importantes d'acide acrylique en tête.

Le brevet européen n° 706 986 décrit un procédé de récupération d'acide acrylique par absorption à l'aide d'un solvant lourd hydrophobe, dans lequel une section d'absorption à l'eau, située en tête de la colonne d'absorption au solvant lourd, permet de débarrasser le flux gazeux, comprenant les composés non absorbés, de tous les constituants condensables à la température de l'eau froide injectée (l'acroléine fait logiquement partie de ces constituants), et de n'évacuer dans les gaz résiduels que les gaz de dilution inertes (principalement azote) ainsi que les gaz d'oxydation ultime (CO, CO₂). Le procédé ne décrit donc pas les conditions permettant un recyclage de l'acroléine à l'étape de réaction.

De façon surprenante, la Société déposante a découvert que, dans certaines conditions, il est possible d'éliminer sélectivement l'essentiel de l'eau contenue dans les gaz issus de la colonne d'absorption, et avec elle les composés organiques non absorbés présents dans ces gaz, en particulier l'acide acétique, sans condenser les réactifs nobles non convertis (propylène, acroléine) qui peuvent ainsi facilement être recyclés à l'étape de réaction. Le procédé selon l'invention, en permettant de récupérer et de recycler pratiquement quantitativement les réactifs non convertis lors de l'étape réactionnelle, rend très attractif les procédés d'oxydation du propylène et/ou de l'acroléine pour donner l'acide acrylique, en particulier par la voie redox, à conversion non totale, du propylène et de l'acroléine en l'absence d'oxygène ou en présence d'une faible quantité d'oxygène.

Un autre avantage important du procédé selon l'invention découle du fait que, grâce à l'élimination sélective de l'eau, on opère une concentration du gaz résiduaire non condensé en ses constituants récupérables. De ce fait, d'une part le flux recyclé à la réaction est plus concentré en propylène et acroléine, ce qui augmente le rendement de la réaction. D'autre part, cet effet de concentration permet de réduire le débit du flux de purge des gaz résiduaires, nécessaire pour éviter l'accumulation des composés d'oxydation ultimes incondensables (monoxyde et dioxyde de carbone), d'où une réduction de la perte de matières nobles. Enfin, le flux de mélange gazeux résiduaire issu de la colonne d'absorption étant débarrassé de la plus grande partie de son eau, il présente un pouvoir calorifique nettement augmenté qui rend possible sa destruction dans une chaudière productrice de vapeur ou sa réutilisation en tant que combustible, ce qui rend le procédé plus économique en comparaison avec les procédés classiques existants.

La présente invention porte sur un procédé de purification de l'acide acrylique obtenu par oxydation du substrat gazeux propylène et/ou acroléine par voie

catalytique ou par voie redox, ledit mélange gazeux issu de ladite réaction étant principalement constitué par du propylène lorsque le substrat comporte du propylène, des produits d'oxydation ultime, de l'acide acrylique, de 5 l'acroléine, de la vapeur d'eau, de l'acide acétique et des produits lourds de réactions secondaires, caractérisé par le fait :

- que l'on adresse le mélange gazeux de réaction en pied d'une colonne d'absorption (C1), laquelle est alimentée 10 en tête et à contre-courant par au moins un solvant lourd d'absorption hydrophobe, pour obtenir :
 - en tête de ladite colonne (C1), un flux gazeux constitué par le propylène et les produits d'oxydation ultime du mélange, des quantités 15 majeures d'eau et d'acide acétique, et l'acroléine ; et
 - en pied de ladite colonne (C1), un flux constitué par l'acide acrylique, le ou les solvants lourds d'absorption, les produits lourds 20 de réactions secondaires, et des quantités mineures d'acide acétique et d'eau ;
- que l'on adresse le flux gazeux de tête de ladite colonne d'absorption (C1) sur un échangeur de chaleur (C3), où il est mis en contact intime avec un courant liquide descendant, alimenté en tête dudit échangeur de 25 chaleur (C3), et constitué par le recyclage d'une partie du flux de pied de l'échangeur de chaleur (C3) préalablement refroidi, pour obtenir, en tête de l'échangeur de chaleur (C3), un flux gazeux contenant 30 les composés présents dans le flux d'alimentation dudit échangeur de chaleur (C3), excepté la plus grande partie de l'eau et la totalité de l'acide acétique qui sont éliminés dans le flux de pied de l'échangeur de chaleur (C3).

35 Le gaz de réaction a, d'une manière générale, la composition suivantes (en moles) :

- 3 à 20%, en particulier 7 à 10% d'acide acrylique ;
- 10 à 45%, en particulier 15 à 30% d'eau ;

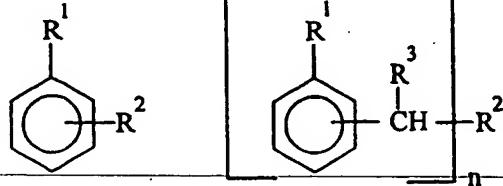
- 0,1 à 1%, en particulier 0,3 à 0,4% d'acide acétique ;
- 0,1 à 6%, en particulier 1 à 3% d'acroléine ; et
- 40 à 80%, en particulier 50 à 70% d'incondensables.

On utilise notamment un ou des solvants lourds
5 d'absorption hydrophobes ayant un point d'ébullition sous pression atmosphérique supérieur à 200°C. En particulier, on utilise, comme solvant lourd d'absorption hydrophobe, au moins un composé aromatique hydrophobe non hydrolysable, ayant :

- 10 - un point d'ébullition sous pression atmosphérique compris entre 260°C et 380°C, de préférence entre 270 et 320°C ;
- une température de cristallisation inférieure à 35°C, de préférence inférieure à 0°C ; et
- 15 - une viscosité inférieure à 10 mPa.s dans un intervalle de température de 30-80°C.

Le ou les composés aromatiques hydrophobes sont notamment choisis parmi ceux représentés par les formules générales (I) ou (II) :

20



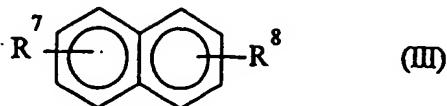
(I)

(II)

dans lesquelles :

- R¹ représente hydrogène, alkyle en C₁-C₄ ou cycloalkyle;
- R² représente alkyle en C₃-C₈, cycloalkyle, -O-R⁴ (avec R⁴ représentant alkyle en C₃-C₈ ou cycloalkyle), -O-Ph-(R⁵)-R⁶ ou -Ph-(R⁵)-R⁶ (avec R⁵ et R⁶ représentant chacun indépendamment hydrogène ou alkyle en C₁-C₄) (Ph représentant un noyau phénylique) ;
- R³ représente hydrogène ou alkyle en C₁-C₄ ; et
- 30 - n vaut 1 ou 2 ;

et ceux représentés par la formule générale (III) :



dans laquelle :

- R⁷ représente hydrogène ou alkyle en C₁-C₄ ; et
- 5 - R⁸ représente alkyle en C₁-C₄.

De manière préférentielle, on choisit dans cette famille le ditolyléther sous la forme d'un isomère seul ou d'un mélange d'isomères, lequel présente les avantages suivants :

- 10 - un seul constituant (pas de problème de séparation par distillation) ;
- séparations facilitées des légers (principalement acide acétique) dans l'étape d'absorption-stripping et des lourds dans les colonnes suivantes ;
- 15 - point de figeage très bas (-54°C), ce qui évite tout problème de cristallisation par temps froid.

On peut alimenter la colonne d'absorption (C1) par un ou des solvants purs et/ou par un ou des solvants provenant d'un recyclage à un ou des flux obtenus dans des 20 étapes ultérieures de purification.

Conformément à différents modes de réalisation particuliers de la présente invention :

- on utilise une colonne d'absorption (C1) comportant :
- dans sa partie inférieure, au moins une section de refroidissement (S1) équipée d'une système de recirculation, à travers un échangeur externe (E1) d'une partie du flux recueilli en partie inférieure de ladite ou desdites sections (S1) pour le renvoyer en tête de ladite ou desdites sections ; et

- dans sa partie supérieure, une section (S2) d'absorption et de rectification du mélange gazeux ;

5. - on conduit l'absorption dans la colonne (C1) à la pression atmosphérique ou sous une pression proche de la pression atmosphérique et à une température d'introduction du ou des solvants de 20 à 100°C ;

10. - on conduit l'absorption dans la colonne (C1) en présence d'au moins un inhibiteur de polymérisation choisi notamment parmi les dérivés phénoliques comme l'hydroquinone et ses dérivés tels que l'éther méthylique de l'hydroquinone, la phénothiazine et ses dérivés, tels que le bleu de méthylène, les quinones, telles que la benzoquinone, les thiocarbamates métalliques, tels que le dibutyldithiocarbamate de cuivre, les composés à groupements nitroso, tels que la N-nitrosophénylhydroxylamine, les amines telles que les dérivés de la paraphénylenediamine. Le ou les inhibiteurs peuvent être introduits avec le solvant d'absorption hydrophobe.

Conformément à un mode de réalisation particulier

de la présente invention, on adresse le flux issu de la
25 colonne (C1) à une colonne de distillation (C2) dans laquelle on conduit la distillation pour obtenir :

- en tête, un flux constitué par les impuretés légères que l'on renvoie à la partie inférieure de la colonne d'absorption (C1) ; et
- 30. - en pied, un flux constitué par l'acide acrylique en solution dans le ou les solvants d'absorption, une faible proportion d'acide acétique, les produits lourds de réactions secondaires, et le ou les inhibiteurs de polymérisation.

35 On conduit avantageusement la distillation dans la colonne (C2) sous une pression de $2,66 \times 10^3$ Pa à $3,33 \times 10^4$ Pa (soit 20 à 250 mm Hg), à une température de

tête de 40 - 90°C et à une température de pied de 60 - 150°C.

L'échangeur de chaleur (C3) est notamment un condenseur à contact direct ou une colonne de condensation partielle.

Par ailleurs, on prévoit avantageusement que le flux gazeux obtenu en tête de l'échangeur de chaleur (C3) soit au moins en partie recyclé à l'étape de réaction.

On peut conduire l'opération dans l'échangeur de chaleur (C3) à la pression atmosphérique ou sous une pression proche de la pression atmosphérique, à une température de tête de 30 - 90°C, de préférence de 50 à 80°C. Le pourcentage d'élimination de l'eau sur l'échangeur de chaleur (C3) est notamment de 20 à 80% en poids, en particulier de 30 à 70% en poids.

La Figure unique du dessin annexé représente le schéma d'une installation pour la mise en oeuvre du procédé selon la présente invention.

Cette installation comprend une colonne d'absorption C1, une colonne de distillation C2, et une colonne de condensation partielle C3.

Colonne d'absorption C1

En pied de la colonne d'absorption C1, on envoie un flux 1 constitué par le mélange gazeux de réaction issu de l'oxydation du propylène et de l'acroléine en l'absence d'oxygène, principalement constitué :

- d'une part, de composés incondensables dans les conditions de pression de fonctionnement de la colonne :
 - . propylène ;
 - . produits d'oxydation ultimes : CO, CO₂ ;
- d'autre part, de composés condensables :
 - . acide acrylique ;
 - . acroléine ;

- vapeur d'eau ;
- acide acétique ;
- produits de réactions secondaires plus lourds en quantités très faibles.

5 La colonne d'absorption C1 est alimentée, en tête et à contre-courant, par un flux 2 constitué par un solvant hydrophobe lourd à température d'ébullition supérieure à 200°C sous pression atmosphérique.

10 De manière préférentielle, la colonne d'absorption C1 comporte :

- dans sa partie inférieure, une ou plusieurs sections de refroidissement S1 équipées d'un système de recirculation, à travers un échangeur externe E1, d'une partie (3) du flux 4 recueilli en partie inférieure de 15 S1, pour le renvoyer en tête de cette section ;
- dans sa partie supérieure, une section S2 dans laquelle s'opère l'absorption et la rectification du mélange.

20 L'alimentation de solvant (2) est réalisée au-dessus de la section S2. Le solvant introduit peut être un produit pur ou provenir d'un recyclage de flux obtenu dans les étapes ultérieures de purification.

De préférence, la colonne C1 fonctionne sous une pression proche de la pression atmosphérique.

25 Le flux 4, obtenu en pied de colonne C1, est principalement composé :

- de l'acide acrylique ;
- du solvant ;
- de faibles quantités d'acide acétique et d'eau ; ainsi que
- 30 - de stabilisants (inhibiteurs de polymérisation).

Colonne de distillation C2

De manière avantageuse, on débarrasse le flux 4 de ses impuretés légères en l'envoyant dans la colonne de distillation C2 dans laquelle ces impuretés sont éliminées 5 en tête, avec un peu d'acide acrylique et de solvant.

Le flux 5 ainsi obtenu est renvoyé sur la colonne C1, en un endroit situé dans la partie inférieure de celle-ci, de préférence en tête ou en pied de l'une des sections de refroidissement S1.

10 Le flux 6, obtenu en pied de colonne C2, est alors constitué principalement par :

- l'acide acrylique en solution dans le solvant ;
- une faible proportion d'acide acétique ;

ainsi que :

15 - des impuretés lourdes, issues de réactions secondaires, présentes en très faibles quantités dans le flux de gaz de réaction.

De manière avantageuse, la colonne C2 fonctionne sous pression réduite.

20 Colonne de condensation partielle C3

Le flux gazeux 7 issu de la colonne C1 contient les composés initialement présents dans le gaz de réaction et non absorbés :

25 - produits incondensables à la pression de fonctionnement de la colonne : propylène, CO, CO₂ ;

- eau ;
- acroléine ;
- acide acétique.

On envoie ce flux 7 en pied d'une colonne C3 où ce mélange gazeux est mis en contact intime avec un flux 8 de courant liquide descendant alimenté en tête de colonne C3 et constitué par le recyclage d'une partie du flux 9 de pied de colonne C3 préalablement refroidie par un échangeur externe E2.

Le flux gazeux 10 de tête de colonne C3 contient les composés présents dans l'alimentation (flux 7) de la colonne C3, sauf la plus grande partie de l'eau et la 10 totalité de l'acide acétique qui sont éliminés dans le flux 9.

L'essentiel du flux 10 est avantageusement recyclé à l'étape de réaction (flux 11), pour convertir les réactifs nobles qu'il contient. On peut réaliser une faible purge de 15 ce flux (flux 12) pour éviter l'accumulation dans la boucle ainsi constituée de composés incondensables résultant de l'oxydation ultime du propylène : CO, CO₂.

De manière avantageuse, la colonne C3 fonctionne sous une pression proche de la pression atmosphérique.

20 Les Exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée. Dans ces Exemples, les pourcentages sont en poids sauf indication contraire.

Le mélange gazeux utilisé dans ces Exemples a une 25 composition fidèle à celle d'un mélange gazeux qui est issu d'un réacteur d'oxydation à lit catalytique transporté fonctionnant dans les conditions de fabrication de l'acide acrylique à partir du propylène. Il est généré par vaporisation complète, dans un flux gazeux d'air, d'un flux 30 liquide composé des principaux constituants du mélange réactionnel réel, à savoir :

- d'acide acrylique ;
- d'acroléine ;
- d'acide acétique ; et
- 35 - d'eau.

L'air introduit également dans le vaporisateur remplace, dans des concentrations identiques, le mélange gazeux de composés incondensables, caractéristiques du mélange gazeux réel sortant du réacteur d'oxydation à lit transporté.

On va maintenant décrire l'appareillage utilisé pour la mise en oeuvre des Exemples en faisant référence à la Figure unique du dessin annexé.

Colonne C1

Le mélange gazeux ainsi généré (1) est envoyé, à une température de 160°C environ, en pied d'une colonne adiabatique C1, de diamètre interne 38 mm, remplie d'une section inférieure de refroidissement (S1), équipée d'un élément de type Sulzer EX, et d'une section supérieure d'absorption/distillation (S2), équipée de dix éléments de garnissage de type Sulzer EX. L'alimentation en gaz réactionnel (1) se fait en bas de la section inférieure de refroidissement (S1).

La colonne C1 est alimentée, en tête de sa section supérieure S2, par un flux 2 constitué d'un mélange des différents isomères du ditolyléther, dans lequel on a préalablement dissous 0,5% d'éther méthylique de l'hydroquinone, en tant qu'inhibiteur de polymérisation. La température d'introduction du solvant d'absorption peut être ajustée au moyen d'un échangeur.

La pression de travail de la colonne C1 est la pression atmosphérique.

Colonne C2

Le liquide 4 obtenu en pied de la colonne d'absorption C1 est envoyé, au moyen d'une pompe, dans la partie supérieure d'une colonne C2 de diamètre interne 38 mm, équipée de cinq plateaux perforés munis de déversoirs, au niveau de son quatrième plateau compté depuis le bas de la colonne.

La colonne C2 est munie, en pied, d'un bouilleur à thermosiphon, et, en tête, d'un condenseur.

On opère la distillation dans cette colonne C2 sous une pression réduite de $1,87 \times 10^4$ Pa (140 mm Hg).

Le flux liquide 6, extrait en pied de cette colonne C2, constitue le mélange brut d'acide acrylique débarrassé des composés légers : incondensables, eau, acroléine, acide acétique en partie.

Colonne C3

Le flux gazeux non absorbé 7, obtenu en tête de colonne C1, est envoyé en fond d'une colonne C3 de diamètre 38 mm, remplie d'anneaux de verre de diamètre 8 mm sur une hauteur de 40 cm.

Une partie 8 du flux liquide condensé, recueilli en pied de colonne C3, est renvoyée en tête de la même colonne, au moyen d'une pompe, à travers un échangeur E2 qui permet de refroidir le flux liquide 8 à la température désirée.

La proportion de flux de pied de colonne C3 renvoyé en tête de cette colonne est d'environ 10 fois le débit récupéré en pied.

La colonne C3 fonctionne sous pression atmosphérique.

EXEMPLE 1

Le mélange synthétique de gaz est obtenu par vaporisation totale dans un flux d'air (430 l/h) du mélange en proportion équivalente des composés à l'état liquide

Sa composition est choisie de façon à simuler un gaz réel sortant d'un réacteur d'oxydation du propylène et de l'acroléine par le procédé réalisant l'étape d'oxydation en l'absence d'oxygène sur un catalyseur à lit transporté, dans lequel le taux de conversion du propylène serait de 60%, et celui d'acroléine, de 70%.

Ce mélange est constitué :

- d'une part, des composés condensables :
 - . acide acrylique 110,7 g/h (38,8%)
 - . eau 139,2 g/h (48,7%)
 - . acroléine 31,7 g/h (11,1%)
 - . acide acétique..... 3,9 g/h (1,4%) ;
- d'autre part, d'un flux d'air (430 Nl/h) représentant la somme des composés incondensables présents dans le mélange réactionnel réel.

Ce mélange gazeux 1 est introduit dans la colonne C1 à la température de 152°C. En tête de cette colonne C1, le ditolyléther 2 (mélange des différents isomères + 0,5% d'éther méthylique de l'hydroquinone inhibiteur de polymérisation) est ajouté à un débit de 1341 g/h, et à une température de 50°C. La température en tête de colonne atteint 64,1°C et celle de pied de colonne, 20 92,6°C.

La puissance de chauffe appliquée au bouilleur de colonne C2 est ajustée de façon à éliminer toute trace d'eau dans le flux de pied de cette colonne. Le flux 6 d'acide acrylique obtenu en pied de colonne C2 (1497 g/h) contient :

- 7,36% d'acide acrylique ;
- 0,15% d'acide acétique ;
- 0,014% d'acroléine ; et
- moins de 0,01% d'eau.

On récupère 1500 g/h à partir du flux obtenu en pied de colonne C3, pour le renvoyer en tête de cette même colonne après l'avoir refroidi dans l'échangeur. La température des vapeurs incondensées sortant en tête de colonne C3 est de 45°C. Le flux de pied de colonne C3 (123,5 g/h) contient :

- 1,74% d'acide acrylique ;
- 0,89% d'acide acétique ; et
- 0,99% d'acroléine.

Dans ces conditions :

- le taux de récupération d'acide acrylique dans le flux de pied de colonne C2, à partir des gaz de réaction, atteint 99,5% ;
- 5 - le taux de récupération de l'acroléine en tête de colonne C3, en vue de son recyclage à l'étape de réaction, est de 94,1% ; et
- le taux d'élimination d'eau dans le flux de pied de cette dernière colonne est de 86%.

10 EXEMPLE 2

Dans cet exemple, la composition de gaz réactionnel visé à la sortie du vaporiseur est telle qu'elle simule une réaction d'oxydation de propylène et d'acroléine réalisée selon le procédé avec découplage des étapes d'oxydation (en l'absence d'oxygène) et de régénération du catalyseur (en présence d'oxygène), telle que le taux de conversion du propylène, soit de 90% et celui d'acroléine de 90%.

20 Le mélange gazeux est alors constitué :

- d'une part, des composés condensables :
 - . acide acrylique : 116,3 g/h (40,74%) ;
 - . eau : 151,2 g/h (53,0%) ;
 - 25 . acroléine : 13,3 g/h (4,65%) ;
 - . acide acétique : 4,6 g/h (1,64%) ; et.
- d'autre part, d'un flux d'air (280 Nl/h) représentant la somme des composés incondensables présents dans le mélange réactionnel réel.

30 On introduit ce mélange gazeux dans la colonne C1 à la température de 152°C. Il rencontre, à contre-courant, un flux de ditolyléther (1170 g/h), introduit en tête de colonne à une température de 70°C. On mesure en tête de

colonne une température de 72,7°C et en pied de colonne 92,7°C.

On applique au bouilleur de colonne C2 une puissance de chauffe telle qu'il n'existe plus d'eau dans le flux de pied de cette colonne. Le flux d'acide acrylique brut obtenu en pied de colonne C2 (1285 g/h) contient :

- 8,86% d'acide acrylique ;
- 0,12% d'acide acétique ;
- 0,003% d'acroléine ; et
- 10 - moins de 0,01% d'eau.

On récupère 1500 g/h à partir du flux obtenu en pied de colonne C3, pour le renvoyer en tête de cette même colonne après l'avoir refroidi dans l'échangeur. La température des vapeurs incondensées sortant en tête de 15 colonne C3 est de 44°C Le flux de pied de colonne C3 (133,3 g/h) contient :

- 2,24% d'acide acrylique ;
- 2,06% d'acide acétique ; et
- 0,11% d'acroléine.

20 Dans ces conditions :

- ~~- le taux de récupération d'acide acrylique dans le flux de pied de colonne C2, à partir des gaz de réaction, atteint 97,8% ;~~
- le taux de récupération de l'acroléine dans le flux de tête de colonne C3, destiné à être recyclé est de 98,1% ; et
- le taux d'élimination d'eau dans le flux de pied de cette dernière colonne est de 84%.

EXAMPLE 3

30 L'expérience décrite dans l'Exemple 2 est répétée dans les mêmes conditions, hormis la température à laquelle

est refroidi, dans la colonne C3, le mélange gazeux issu de la colonne C2.

Dans le Tableau ci-dessous, on a reporté, pour différentes températures mesurée en tête de colonne C3, les taux de récupération d'acroléine (part d'acroléine récupérée en tête de colonne C3 par rapport à l'acroléine présente initialement dans le gaz de réaction) et d'élimination d'eau (pourcentage d'eau éliminée en pied de colonne C3 par rapport à l'eau initialement présente dans le gaz de réaction).

TABLEAU

Température tête C3	8°C	28°C	38°C	44°C	56°C	60°C
% de récupération acroléine	89,9	94,5	97,2	98,1	98,8	98,6
% d'élimination eau	97,2	93,3	91,7	84	69,5	56,8

REVENDICATIONS

1 - Procédé de purification de l'acide acrylique obtenu par oxydation du substrat gazeux propylène et/ou acroléine par voie catalytique ou par voie redox, ledit 5 mélange gazeux (1) issu de ladite réaction étant principalement constitué par du propylène lorsque le substrat comporte du propylène, des produits d'oxydation ultime, de l'acide acrylique, de l'acroléine, de la vapeur d'eau, de l'acide acétique et des produits lourds de 10 réactions secondaires,

caractérisé par le fait :

- que l'on adresse le mélange gazeux de réaction (1) en pied d'une colonne d'absorption (C1), laquelle est alimentée en tête et à contre-courant par au moins un solvant lourd d'absorption hydrophobe, pour obtenir :
 - en tête de ladite colonne (C1), un flux gazeux (7) constitué par le propylène et les produits d'oxydation ultime du mélange (1), des quantités majeures d'eau et d'acide acétique, et 20 l'acroléine ; et
 - en pied de ladite colonne (C1), un flux (4) constitué par l'acide acrylique, le ou les solvants lourds d'absorption, les produits lourds de réactions secondaires, et des quantités 25 mineures d'acide acétique et d'eau ;
- que l'on adresse le flux gazeux de tête (7) de ladite colonne d'absorption (C1) sur un échangeur de chaleur (C3), où il est mis en contact intime avec un courant liquide descendant (8), alimenté en tête dudit échangeur de chaleur (C3), et constitué par le recyclage d'une partie du flux (9) de pied de 30 l'échangeur de chaleur (C3) préalablement refroidi, pour obtenir, en tête de l'échangeur de chaleur (C3), un flux gazeux (10) contenant les composés présents dans le flux (7) d'alimentation dudit échangeur de chaleur (C3), excepté la plus grande partie de l'eau et 35

la totalité de l'acide acétique qui sont éliminés dans le flux (9) de pied de l'échangeur de chaleur (C3).

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on utilise un ou des solvants lourds 5 d'absorption hydrophobes ayant un point d'ébullition sous pression atmosphérique supérieur à 200°C.

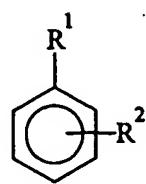
3 - Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que l'on utilise, comme solvant lourd d'absorption hydrophobe, au moins un composé aromatique 10 hydrophobe non hydrolysable, ayant :

- un point d'ébullition sous pression atmosphérique compris entre 260°C et 380°C ;
- une température de cristallisation inférieure à 35°C ; et
- 15 - une viscosité inférieure à 10 mPa.s dans un intervalle de température de 30-80°C.

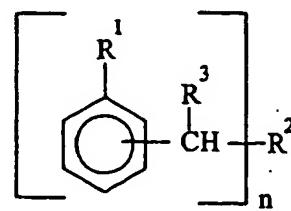
4 - Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que l'on choisit un composé aromatique hydrophobe ayant un point d'ébullition compris entre 270°C 20 et 320°C.

5 - Procédé selon l'une des revendications 3 et 4, caractérisé par le fait que l'on choisit un composé aromatique hydrophobe ayant une température de cristallisation inférieure à 0°C.

25 6 - Procédé selon l'une des revendications 3 à 5, caractérisé par le fait qu'on choisit le ou les composés aromatiques hydrophobes parmi ceux représentés par les formules générales (I) ou (II) :



(I)



(II)

30 dans lesquelles :

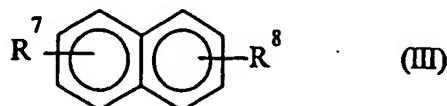
- R¹ représente hydrogène, alkyle en C₁-C₄ ou cyclo-

alkyle;

- R^2 représente alkyle en C_3-C_8 , cycloalkyle, $-O-R^4$ (avec R^4 représentant alkyle en C_3-C_8 ou cycloalkyle), $-O-Ph-(R^5)-R^6$ ou $-Ph-(R^5)-R^6$ (avec R^5 et R^6 représentant chacun indépendamment hydrogène ou alkyle en C_1-C_4) (Ph représentant un noyau phénylique) ;
- R^3 représente hydrogène ou alkyle en C_1-C_4 ; et
- n vaut 1 ou 2 ;

et ceux représentés par la formule générale (III)

10



dans laquelle :

- R^7 représente hydrogène ou alkyle en C_1-C_4 ; et
- R^8 représente alkyle en C_1-C_4 .

7 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que l'on alimente la colonne d'absorption (C1) par un ou des solvants purs et/ou par un ou des solvants provenant d'un recyclage d'un ou des flux obtenus dans des étapes ultérieures de purification.

8 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que l'on utilise une colonne d'absorption (C1) comportant :

- dans sa partie inférieure, au moins une section de refroidissement (S1) équipée d'une système de recirculation, à travers un échangeur externe (E1) d'une partie (3) du flux (4) recueilli en partie inférieure de ladite ou desdites sections (S1) pour le renvoyer en tête de ladite ou desdites sections ; et
- dans sa partie supérieure, une section (S2) d'absorption et de rectification du mélange gazeux (1).

9 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait que l'on conduit l'absorption dans la colonne (C1) à la pression atmosphérique ou sous une pression proche de la pression atmosphérique et à une température d'introduction du ou des solvants de 20 à 100°C.

10 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé par le fait que l'on conduit l'absorption dans la colonne (C1) en présence d'au moins un inhibiteur de polymérisation.

5 11 - Procédé selon la revendication 10, caractérisé par le fait que les inhibiteurs sont choisis parmi les dérivés phénoliques comme l'hydroquinone et ses dérivés tels que l'éther méthylique de l'hydroquinone, la phénothiazine et ses dérivés, tels que le bleu de méthylène, 10 les quinones, telles que la benzoquinone, les thiocarbamates métalliques, tels que le dibutyldithiocarbamate de cuivre, les composés à groupements nitroso, tels que la N-nitroso-phénylhydroxylamine, et les amines telles que les dérivés de la paraphénylenediamine.

15 12 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé par le fait que l'on adresse le flux (4) issu de la colonne (C1) à une colonne de distillation (C2) dans laquelle on conduit la distillation pour obtenir :
- en tête, un flux (5) constitué par les impuretés légères que l'on renvoie à la partie inférieure de la colonne d'absorption (C1) ; et
- en pied, un flux (6) constitué par l'acide acrylique en solution dans le ou les solvants d'absorption, une faible proportion d'acide acétique, les produits lourds de réactions secondaires, et le ou les inhibiteurs de 20 polymérisation.
25

13 - Procédé selon la revendication 12, caractérisé par le fait que l'on conduit la distillation dans la colonne (C2) sous une pression de $2,66 \times 10^3$ Pa à 30 $3,33 \times 10^4$ Pa, à une température de tête de 40 - 90°C et à une température de pied de 60 - 150°C.

14 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé par le fait que l'échangeur de chaleur (C3) est un condenseur à contact direct ou une colonne de 35 condensation partielle.

15 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé par le fait que le flux (10) est au moins en partie recyclé à l'étape de réaction.

16 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé que l'on conduit l'opération dans l'échangeur de chaleur (C3) à la pression atmosphérique ou sous une pression proche de la pression atmosphérique, à une température de tête de 30 - 90°C, le pourcentage d'élimination de l'eau sur l'échangeur de chaleur (C3) étant de 20 à 80% en poids.

Figure unique